

09/308562  
10987000592



REC'D	30 APR 1998
WIPO	PCT

# KONGERIKET NORGE

Søker(e)  
Applicant(s) SINTEF  
Forskningsveien 1, 0314 Oslo  
NYFOTEK  
Rich. Birkelandsvei 1a, 7034 Trondheim

Patentsøknadens nr.  
Patent application no 970788

Patentsøknadens datum  
Date of patent application 20.02.97

Internasjonal klasse  
International class B 01 J

Oppfinnelsens benevnelse  
Title of invention "Multi-autoklav for metodisk, automatisert syntese av zeolitter og andre forbindelser".

PRIORITY DOCUMENT

Det bekreftes herved at vedheftede dokumenter er en nøyaktig kopi av beskrivelse, herunder eventuelle tegninger, patentkrav og sammendrag, som opprinnelig inngitt til Styret for det industrielle rettsvern på den dag som av Styret er angitt på dokumentene.

This is to certify that the annexed documents are true copies of description, including drawings, if any, claims, and abstract, as originally filed with the Norwegian Patent Office on the day marked on the documents by that Office.

Oslo, den 16 MARS 1998

Styret for det industrielle rettsvern

Etter fullmakt:

  
Alf Lokshall

  
Vibeke Krogh



Oppfinnelsen vedrører en multi-autoklav og detaljer ved dennes konstruksjon.

Mange materialer som f.eks. zeolitter fremstilles vanligvis ved såkalt hydrotermal syntese ved temperaturer mellom ca. 100°C og 200°C hvorved  
5 krystallasjonen krever 1 time eller lenger tid. For synteser som foregår ved temperaturer over løsningsmiddelets kokepunkt vil det kreves trykkbeholdere, og disse trykkbeholderne må være tilpasset den temperatur og det trykk hvorved syntesen skal skje. Trykkbeholderen må være konstruert slik at det ikke medfører noen unødig fare å arbeide med den så sant den behandles på en  
10 forskriftsmessig måte. Zeolittsyntese foregår videre som oftest under sterkt alkaliske betingelser og ofte ved  $\text{pH} > 14$ , og synteseblandingen vil ofte kunne inneholde giftige stoffer som f.eks. fluorid. Konvensjonelt foregår derfor synteser som kan utføres ved temperaturer lavere enn 110°C i flasker av polymer, ofte Teflon, mens det ved arbeid ved høyere temperaturer kreves stålautoklaver,  
15 eventuelt med fôringer av teflon. Kostnaden for slike autoklaver med forskriftsmessige sikkerhetsdetaljer ligger typisk på 10.000 kroner pr. stk eller mer. Videre vil slike autoklaver veie fra 1 kg og oppover, og alle disse faktorene medfører at det i de fleste laboratorier er sterkt begrenset hvor mange synteser som kan utføres i løpet av et år.

20 Som eksempel på zeolittsyntese kan Y-zeolitt fremstilles ifølge US-PS 3.130.007, eks. 1, ved at 5 g natriumaluminat med 30 vektprosent  $\text{Na}_2\text{O}$  og 44 vektprosent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  og 22 g natriumhydroksid med 77,5 vektprosent  $\text{Na}_2\text{O}$  ble løst i 89,5 ml destillert vann. Denne løsningen ble tilsatt til 124,2 g av en vandig kolloidal silikasol med 29,5 vektprosent  $\text{SiO}_2$ , slik at blandingen fikk en  
25 sammensetning tilsvarende 13,9  $\text{Na}_2\text{O}$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 28,2  $\text{SiO}_2$ : 471  $\text{H}_2\text{O}$  som ble homogenisert ved røring. Blandingen ble lukket inne i en forseglet glassbeholder og plassert i et vannbad ved 100°C i 21 timer, hvorefter produktet ble gjenvunnet ved filtrering, vasket og tørket. Felles for alle de nevnte synteseprosedyrene liksom for alle andre synteseprosedyrer som er gjort kjent for syntese av zeolitt i  
30 laboratorieskala med formål å finne frem til nye zeolitter eller å optimalisere eksisterende zeolitter, er at disse foregår på en tungvint og kostbar måte ved at hver reaksjonsblanding som typisk består av 4 - 7 reagenser tillages hver for seg

ved at hvert reagens tilsettes for seg. Videre lages hver reaksjonblanding typisk i en mengde fra 5 - 100 g og krystalliseres i kostbare og tunge autoklaver med indre volum ofte i området fra 25 til 250 ml og med vekt opp til 8 kg på hver autoklav, og dette gjør at det også påløper betydelige kostnader i form av stort  
5 forbruk av ofte kostbare reagenser og ved at håndteringen av de tunge autoklavene gjør at ofte bare en autoklav kan håndteres om gangen, og endelig begrenser autoklavenes størrelse antall autoklaver som får plass i hver ovn eller i hvert varmeskap. Alle disse faktorene tilsammen gjør hver zeolittsyntese svært ressurskrevende ifølge kjent teknikk, og behovet for effektivisering,  
10 rasjonalisering, nedskalering og automatisering er derfor i høy grad til stede. Et enkelt regnestykke har vist at ved å kombinere alle ulike variable som er av betydning i zeolittsyntese med intervaller i konsentrasjoner av reagenser, temperaturer, tider osv, snevre nok til å fange opp enhver faseovergang basert på kjente eksempler, så vil det kunne lages  $10^{18}$  ulike oppskrifter. Med dagens  
15 syntesekapasitet som i hele verden neppe overskrider 100.000 synteser pr. år så vil det ta 10.000.000.000.000 år å få utført alle disse syntesene som hver og en bærer i seg muligheten for å frembringe en ny zeolitt eller annet mikroporøst stoff med zeolittlignende egenskaper. Kostnadene med å utføre disse syntesene ifølge kjent teknikk vil selvsagt være formidable, og det foreligger her et stort behov for å  
20 utvikle nye og mer kostnadseffektive metoder for zeolittsyntese.

Det har i senere år blitt utviklet nye, automatiserte metoder for systematisk fremstilling av nye stoffer, s.k. "combinatorial techniques", men det har hittil ikke  
oss kjent vært beskrevet utstyr som kan benyttes til synteser i væskefase ved temperaturer over ca. 100°C fordi dette krever at syntesen foregår i et hermetisk  
25 lukket kammer ved overtrykk. F.eks. beskrives det i WPIJL 95-185735/24 et apparat og en metode for a) syntese av diverse molekyler på substrater som går ut på å distribuere substratene i reaksjonskammere, b) kobling av den første tilsetningen av disse molekylene med ulike reagenser i hvert av reaksjonskamrene, c) forflytning av substratene gjennom slanger til egne  
30 blandekammere hvor substratene blandes, d) omfordeling av substratene ved overføring gjennom slanger tilbake til reaksjonskamrene, og e) kobling av en porsjon nr. to av ulike molekyler til de første porsjonene av molekyler i de ulike

reaksjonskammerne slik at nye blandinger dannes. Dette skriftet beskriver kun et system for blanding og fordeling av ulike molekyler og ikke et system for hermetisk lukking av reaksjonskammerne som muliggjør behandling ved høye temperaturer, og dette systemet vil derfor være uegnet for syntese av zeolitter. I patentsøknaden  
5 WO 96/11878 beskrives meget omfattende bruk av kombinatorisk tilretteleggelse av synteser av nye materialer, deriblant zeolittsyntese ved 100°C. Selv om patentsøknaden beskriver inngående mange detaljer for instrumentering og utstyr som er utviklet for forskjellige formål, er ikke autoklavsystemer som er nødvendig for å utføre syntesene under de aktuelle fysiske forhold (overtrykk og  
10 temperaturer over 100°C) beskrevet.

Det er kjent autoklaver med flere kammere til spesielle formål, f.eks. beskriver US PS 5.505.916 en kasett av metall som åpnes og lukkes som en kuffert og som har en innredning med rom beregnet for å anbringe de ulike instrumentene som brukes av tannleger, og hvor disse så kan steriliseres ved  
15 autoklaving. Det er videre kjent store autoklaver beregnet for f.eks. vekst av krystaller, og slike er beskrevet i US PS 5.322.591, US PS 5.312.506 og US PS 5.476.635, men hensikten med disse og lignende autoklaver er å muliggjøre synteser i store volumer, noe som det er stort behov for i mange sammenhenger hvor man har etablert en synteseprosedyre og ønsker å oppskalere denne, eller  
20 hvor formålet er å gro størst mulige én-krystaller. Autoklaven beskrevet i nevnte US PS 5.312.506 er konstruert for å tåle temperaturer opp til 1500°C, for groing av krystaller fra metallsmelter. En annen problemstilling ved arbeid med autoklaver er energiøkonomisering, og dette er omhandlet i EP 0.434.890 A1, ved at det beskrives et system for isolering av autoklavens vegger og for konstruksjon  
25 av slike isolerende lag i veggene, noe som vil være nyttig ved storskala autoklaving, men som er uten betydning ved arbeid med små laboratorieautoklaver som varmes ved at de plasseres i et varmeskap.

Det er videre kjent en rekke innretninger beregnet på syntese av proteiner og biopolymerer, hvor konstruksjonen består i plater med et stort antall kammere  
30 beregnet på "screening" av synteser og krystallvekst, i sin enkleste form som omtalt i US PS 5.096.676. US PS 5.400.741 omhandler videre en diffusjonscelle for groing av størst mulige og mest mulig perfekte krystaller av makro-molekulære

forbindelser ved en teknikk omtalt som "hanging drop"-teknikken. Flere patentskrifter omhandler celler for groing av protein og biopolymer-krystaller i romskip, som f.eks. US PS 5.013.531, US PS 5.531.185, US PS 5.362.325 og EPA 0.553.539 A1. Felles for disse sistnevnte skrifter er at konstruksjonene som

5 beskrives er svært sofistikerte og dermed kostbare fordi de er beregnet på bruk i romskip. Felles for alle innretninger konstruert for syntese og krystallgroing av proteiner og biopolymerer er at de skal brukes ved lav temperatur, eller temperaturer typisk i området 0 - 50°C, og at de dermed ikke er konstruert for å tåle betingelser typiske for hydrotermal syntese. Videre er mange av autoklavene

10 ifølge kjent teknikk ikke fôret med Teflon eller annet likeverdig inert materiale, noe som nesten uten unntak er helt nødvendig ved zeolittsyntese. Det er f.eks. gjort kjent en konstruksjon kalt "multiblock" (Krchnak, V., Vagner, J.; Peptide Res. 3, 182 (1990)) bestående av i) en Teflonblokk som holder 42 reaktorer, polypropylen sprøyter utstyrt med plastfilter ii) en vakuum adaptor som forbinder hver reaktor til

15 vakuūmlinje og muliggjør rask vasking under et ikke nærmere beskrevet arrangement for kontinuerlig gjennomstrømning, iii) to Teflonplater med 42 propper ("stoppers") til hvilke Teflonblokken er festet under bruk, og iv) et glasslokk som brukes ved homogenisering. Problemet med denne konstruksjonen er at reaktorene, som er av glass og ikke er beskyttet på sidene, bare vil kunne

20 brukes ved lave overtrykk, og ikke i sterkt basiske løsninger. Det er altså ikke i tilgjengelig patentlitteratur funnet utstyr som ville kunne brukes for metodisk zeolittsyntese i praksis, da slik syntese nesten uten unntak krever en hydrotermal behandling av en løsning eller gel med relativt høyt vanninnhold og ofte høyt innhold av organiske tilsetningsstoffer i et lukket kammer, og nesten alle hittil

25 kjente metoder for fremstilling av zeolitt krever slike forhold under syntesen og dette gjelder uten unntak for metoder som har vist seg industrielt anvendbare. Syntese av zeolitter foregår nesten uten unntak under hydrotermale betingelser i beholdere som tåler overtrykk og høy temperatur i opptil flere uker uten å lekke. Problemet hittil har vært kostnadene forbundet med slikt arbeid, og som er

30 estimert til i gjennomsnitt kr 5000.- pr. syntese inkludert gjenvinning av synteseproduktet og analyse med røntgendiffraksjon. Et vesentlig poeng ved store synteseserier er derfor hvordan synteseproduktene kan gjenvinnes og vaskes på

en rasjonell måte uten at dette blir uoverkommelig kostbart, noe som kjent teknikk ikke beskriver. Så langt vi kjenner til foregår dette arbeidet på samme måte ved alle synteselaboratorier engasjert i syntese av zeolitter og andre ikke-karbon-baserte molekylsiler.

5 Et formål med den foreliggende oppfinnelsen har vært å utvikle et komplett utstyr for screening av syntesebetingelser for zeolitter og andre forbindelser som krever hydrotermale betingelser i temperaturområdet 100 - 200°C på en mer kostnadseffektiv måte, slik at en rekke parametere har vært interessante å forbedre i betydningen gjøre mer kostnadseffektive. Noen slike parametere er;

- 10 1. Redusert størrelse på det enkelte reaksjonskammer hvor reaksjonsblandingen krystalliserer, og et stort antall reaksjonskammere i én multiautoklav. Dette gir bl.a. redusert forbruk av reagenser og dermed billigere synteser.
2. Automatisert tilsetning av reagenser ved at f.eks. 100 reaksjonskammere er  
15 tilstede i én og samme autoklav og at denne kan monteres i en pipetteringsmaskin som gjør rask og nøyaktig tilsetning av alle flytende reagenser mulig.
3. Enkel og brukervennlig mekanisme for lukking og åpning av multiautoklaven.
- 20 4. Tilpasning med henblikk på automatisert analyse med røntgendiffraksjon og automatisk identifikasjon av kjente krystalline faser ved kombinasjon av automatisk prøveskifter, strukturbibliotek lagret i database og software som styrer prøveskifter og identifikasjon.
5. Enkel gjenvinning og vask av synteseprodukt, og enkel rengjøring av  
25 autoklaven etter bruk.

I en videre forstand har formålet med den her beskrevne oppfinnelsen vært å lage et automatisert utstyr for større serier av synteser og formuleringer basert på blanding av ulike væsker / løsninger i varierende mengdeforhold.

Disse, og andre formål oppnås med den her beskrevne oppfinnelse, som  
30 representerer et gjennombrudd når det gjelder kostnadsreduksjon ved zeolittsyntese ved at reaksjonskammeret hvor reaksjonsblandingen krystalliserer er redusert i volum til typisk 1/100 av det som tidligere har vært vanlig, og dermed

oppnås bl.a. redusert forbruk av reagenser og dermed billigere synteser, og videre ved at automatisert tilsetting av reagenser er muliggjort ved at f.eks. 1000 reaksjonskammere eller fler er tilstede i en og samme autoklav og at platene med reaksjonskamrene kan monteres i en pipetteringsmaskin som gjør rask og  
5 nøyaktig tilsetting av alle flytende reagenser mulig, og ved at flere slike plater med reaksjonskamre uten vanskelighet kan plasseres oppå hverandre. Videre er det et viktig trekk ved oppfinnelsen at multiautoklaven er enkel og lite tidkrevende å operere.

Anvendelsesområder for den her beskrevne oppfinnelsen kan foruten  
10 syntese av zeolitter være innen ethvert felt hvor det drives forskning og utvikling av produkter hvor minst et trinn i produksjonen består i at ulike væsker / løsninger skal blandes, f.eks. ved organisk og uorganisk syntese, malingsproduksjon, drivstofformulering, i matvareindustri osv, og videre anvendelser innen klinisk testing o.l. hvor et flytende reagens tilsettes en væske. Oppfinnelsen er spesielt  
15 rettet mot anvendelser hvor det ikke kan brukes åpne beholdere, og helt spesielt for anvendelser hvor det kreves at man arbeider ved temperaturer som vil gi overtrykk i væskeblandingen.

Ytterligere fordeler og karakteristiske trekk ved foreliggende oppfinnelse vil fremgå av følgende beskrivelse under henvisning til tegningene som i form av  
20 rene eksempler uten begrensning viser noen utførelser av foreliggende oppfinnelse, idet fig. 1 er en skjematisk fremstilling av multiautoklaven sett fra siden med de enkelte delene frakoblet og fig. 2 viser multiautoklaven sett ovenfra, mens fig. 3 viser en alternativ utførelse av multiautoklaven sett fra siden. Mer detaljert består oppfinnelsen i en autoklav (dvs en trykkbeholder) utført i et inert  
25 materiale med fra 10 til 10 000 eller flere små, adskilte rom (1), hvert på typisk 0.2 - 2 ml. Autoklaven er satt sammen av et sett med plater av Teflon, metall eller Teflonbelagt metall (2) og tynne lamina (3) som stables slik at det dannes en matrise av små rom (1) hvor syntesene kan skje, som vist i fig. 1, 2 og 3. De ulike platenes og laminas tykkelse kan variere, men alltid med det for øye at man skal  
30 oppnå et maksimalt antall små rom med optimal størrelse, og at rommene skal være tette og at dimensjoneringen skal være slik at ingen vesentlig grad av deformasjon skjer under de arbeidsforhold utstyret er beregnet for. Den perforerte

platen (2) av Teflon hvor det er boret ut gjennomgående huller (1) som når de blir lukket tjener som trykkammere, kan alternativt være laget av rustfritt stål eller Al med huller på eksempelvis 10 mm hvor hvert hull er føret med et segment av et Teflonrør eller rør/slange av annen passende polymer, og hvor veggene i  
5    føringene er f.eks. 1 mm tjukke. Som bunn og lokk i de enkelte trykkamrene kan det brukes kuler (4) av stål eller Teflon eller annet velegnet materiale, eller septa (5) av elastomer eller annet velegnet materiale som vil medføre fordeler i form av redusert vekt og volum. Disse septa bør være fremstilt av gummi og helst viton eller annet velegnet materiale som tåler temperaturer på minst 200°C, og de kan  
10    eventuelt være belagt med Teflon på den siden som vender inn mot kammeret. Nevnte septa (5) bør videre ha en tykkelse vesentlig større enn nedsenkningens dybde som det fremgår av fig. 3, for å sikre god tetting ved sammenskruing av de ulike elementene. Eventuelt kan septa eller kuler være festet på bunn og topplatene eller på egne polymerfilmer slik at de enkelt kan legges på og tas av.  
15    Bunnplate og topplate tjener altså til å holde kuler, septa, propper eller andre typer hensiktsmessige lokk på plass ved at den perforerte platen (2) klemmes mellom bunn- og topplatene. For å slippe bruk av kuler, septa, propper e.l. løse deler kan bunn- og topplatene alternativt bli laget med en struktur med koniske eller halvkulefôrmete forhøyninger som passer ned i hullene. Det viktige her er at  
20    kraften ved sammenskruingen av de ulike elementene konsentreres nettopp på kontakten mellom hullenes kanter og lokkene, slik at væske eller damp ikke trenger ut ved oppvarming. Gjennom alle plater og lamina er det et antall gjennomløpende huller (6) for skruer som brukes til å skru sammen autoklaven og sikre et tilstrekkelig mottrykk som hindrer lekkasje når væsken i kamrene varmes  
25    til høy temperatur, og skruene er plassert på en slik måte, og deres antall er tilpasset slik at en tilstrekkelig jevn belastning skal oppnås for å sikre at alle kamre er tette ved bruk. Alternativt vil autoklaven kunne lukkes ved at platene presses mot hverandre med en klemmemekanisme som gjør skruer overflødige. Klemmemekanismen kan inkludere fjærer eller lignende som sikrer  
30    opprettholdelse av et passende trykk. Rundt hele multiautoklaven festes det eventuelt en ramme som sikrer god tetting i de ytterste hullene, og som dessuten sikrer mot deformasjon av eventuelle plater av ren Teflon. Skruer og ramme skrues



til med momentnøkkel for å sikre korrekt belastning overalt. Et viktig trekk ved konstruksjonen er det at et stort antall plater med reaksjonskammere kan plasseres oppå hverandre slik at man får reaksjonskammere i flere lag etter behov. Man vil f.eks. kunne plassere 10 plater med trykkammere på hverandre  
5 uten at autoklavens totale tykkelse blir mer enn 25 - 30 cm. Et annet viktig trekk ved oppfinnelsen er at hullene (1) som ved lukking danner reaksjonskammere i platen (2) er gjennomgående. Dette muliggjør enkel og rasjonell gjenvinning og vask av synteseproduktene mulig, og som et eksempel på hvordan dette kan gjøres, kan først topplaten med tilhørende lokk (f.eks. septa) fjernes og f.eks. et  
10 filterpapir legges over og presses mot platen med f.eks. en svamp eller annen egnet absorbent. Deretter snus autoklaven på hodet og bunnplaten fjernes med sine tilhørende lokk. Væsken i reaksjonskamrene kan nå renne gjennom filteret og absorberes i absorbenten, og synteseproduktet kan vaskes ved at det spyles ned i hullene. Resultatet blir at de ferdig vaskete synteseproduktene ligger på hver sin  
15 plass på filterpapiret og at disse plassene tilsvarer posisjonene i autoklaven og forveksling av synteseproduktene kan dermed unngås. Prøvene ligger i en veldefinert matrise som i prinsippet enkelt kan overføres til en automatisk prøveskifter for analyse med f.eks. røntgendiffraksjon. Fordi hullene som ved lukking danner trykkammere er gjennomgående, må de lukkes i bunnen før ifylling  
20 av væske eller andre reagenser. Dette gjøres meget enkelt ved at den perforerte platen (2) legges oppå plate (7a) med kuler, septa eller andre lukkemekanismer imellom. De to platene (2 og 7a) skrues deretter sammen med et sett skruer (9) som i lengde er noe kortere enn den sammenlagte tykkelsen av de to platene, slik at ingen del av skruene stikker ut. Disse skruene (9) skrues til forholdsvis løst da  
25 deres eneste oppgave er å holde platene sammen slik at kamrene skal være tette i bunnen, og for en plate (2) med 100 kammere har det vist seg at dette oppnås ved å bruke 6 skruer plassert som vist i fig. 2. Etter fylling av kamrene settes så topplaten (7b) med tilhørende lukkemekanismer på plass, og et annet sett skruer (11) som er vesentlig lengre enn tykkelsen av hele autoklaven føres gjennom et  
30 eget sett med gjennomløpende huller (6) og skrues til med muttere (12) på undersiden med momentnøkkel og med en belastning tilstrekkelig for at autoklaven skal holde tett under de aktuelle syntesebetingelsene den vil bli utsatt

for. Fjærer tilpasset et egnet trykk kan f.eks. plasseres på boltene før mutterene settes på.

Fordelene med foreliggende oppfinnelse ligger først og fremst i en meget stor rasjonaliseringsgevinst som gir en tilsvarende stor økonomisk besparelse. Besparelsen anslås til fra 90 til 99 %. Man vil med andre ord enten spare 90 - 99 % av kostnadene knyttet til et gitt synteseprogram, eller man vil for et gitt beløp kunne utføre 10 - 100 ganger flere synteser. Et slikt automatisert oppsett vil gjøre det mulig å utføre f.eks. 1000 synteser / formuleringer på en gang, og vil derfor være til stor nytte for alle forskningslaboratorier, både hos industri og forskningsinstitutter/universiteter.

Multi-autoklaver egnet for formålene beskrevet ovenfor vil kunne konstrueres som beskrevet nedenfor, men beskrivelsene skal forstås som eksempler på mulig utførelse, og de angitte mål og andre detaljer skal ikke forstås som begrensende for oppfinnelsen. Oppfinnelsen illustreres med følgende eksempler.

#### Eksempel 1

En multiautoklav ble bygget opp av 5 lag som vist i Fig.1. De ulike lagene legges på hverandre og skrus sammen slik at det oppstår 100 hermetisk lukkede rom (1). Ved å stable flere lag på passende måte vil man kunne lage en multiautoklav med f.eks. 1000 rom eller mer. Et avgjørende element i den her beskrevne oppfinnelsen er kombinasjonen av stålkuler (4) og en tynn polymerfilm (3) for hermetisk lukking av de små rommene i multiautoklaven. Ved at hele trykket som oppstår ved sammenskruingen hviler på kontakten mellom hullets kant og stålkulen så blir dette tett.

Multiautoklaven er fra bunn til topp bygget opp av følgende elementer som vist i fig.1. Bunnplate (7a) av Al eller stål, 2 cm tjukk, med 100 huller (8) symmetrisk plassert, hvert med en diameter på 13 mm. Hvert hull er 8 mm dypt, og det er plassert en kule (4) av rustfritt stål med diameter 13 mm i hvert hull. I tillegg har platen 10 mindre, gjennomløpende huller (6) for skruer som brukes til å holde alle platene sammenskrudd.

Videre en tynn polymerfilm (3a) av 0,5 mm Teflon. Denne filmens oppgave er å tette mot hullene i den perforerte platen (2) og å hindre at stålkulene (4) kommer i direkte kontakt med synteseblandingene. Polymerfilmen har 10 mindre, gjennomløpende huller (6) for skruer som brukes til å holde alle platene sammenskrudd. Videre en 2 cm tjukk plate (2) av Teflon med 100 symmetrisk plasserte huller med diameter 8 mm. I tillegg har platen 10 mindre, gjennomløpende huller (6) for skruer som brukes til å holde alle platene sammenskrudd. Det er også et annet sett med huller gjennom bunnplaten (7a) og den perforerte platen (2) som brukes til å holde disse to platene med tilhørende kuler tett sammen ved ifylling av væske. Videre en ny tynn polymerfilm (3b), av 0,5 mm Teflon. Denne filmens oppgave og oppbygning er som for (3a). Over denne er plassert en topplate (7b) identisk med bunnplaten (7a) men invertert i forhold til denne.

Rundt hele multiautoklaven festes det en ramme (ikke vist i fig.) som sikrer god tetting i de ytterste hullene. Skruer og ramme skrus til med momentnøkkel for å sikre korrekt trykk overalt.

### Eksempel 2

En annen multiautoklav ble bygget opp som vist i Fig.3. Det ble her som bunn og lokk for hvert lite kammer brukt Teflonbelagte septa (5) av type "MICROSEP F138" fra Alltech som tåler opp til 250°C.

- Multiautoklaven ble bygget opp av følgende elementer i henhold til fig.3.

En bunnplate av Al (7a), 2 cm tjukk med 10 mindre, gjennomløpende huller for skruer som brukes til å holde alle platene sammenskrudd. Over denne monteres en 2 cm tjukk plate (2) av Teflon med 100 symmetrisk plasserte huller med diameter 8 mm. Over og under hvert hull er det videre en 1 mm dyp nedsenkning med diameter 13 mm hvor Teflonbelagte septa (5) med tykkelse 2 mm legges. Platen har 10 mindre, gjennomløpende huller for skruer som brukes til å holde alle platene sammenskrudd.

Øverst en topplate av Al (7b), 2 cm tjukk. Platen har 10 mindre, gjennomløpende huller for skruer som brukes til å holde alle platene sammenskrudd.

For å teste den fremstilte multiautoklaven ble lag 1 og lag 2 (Fig. 3) skrudd sammen slik at det ble dannet en plate med hundre huller med tett bunn. Disse hullene ble fylt med 0,5 ml vann i hver og topplate med tilhørende septa ble skudd på. Multiautoklaven ble så satt i varmeskap ved 110°C i tre døgn. Ved åpning  
5 etter tre døgn var væsknivået i de 100 hullene uforandret.

### Eksempel 3

Lag 1 og lag 2 til multiautoklav ifølge eksempel 2 ble skrudd sammen slik at det ble dannet en plate med hundre huller med tett bunn. Denne platen ble så  
10 montert i en pipetteringsautomat av typen "Tecan miniprep" og automaten ble programmert slik at 4 ulike løsninger ble fordelt med ønskede mengder i hvert av de hundre hullene slik at det totalt var laget 100 reaksjonsblandinger med ulike sammensetning.

### Eksempel 4

Multiautoklav iflg eks.1 ble brukt til 64 synteser av zeolitter ved at det ble laget en matrise med regneark med 56 ulike gelsammensetninger basert på 4 ulike løsninger inkl. vann slik at sammensetningsområdet i systemet Na - Si - Al som vist i Figur 4 ble dekket. Matrisen inneholdt 64 punkter men 8 av disse ble  
20 strøket fordi de havnet utenfor ønsket område. Isteden ble de overskytende 8 hullene brukt til reproduiseringer slik at det totale antall ulike sammensetninger ble 56 og disse 56 sammensetningene er gitt som molforhold av ulike reagenser i tabell 1 og som volumenheter i tabell 2, og i de siste fem kolonnene i tabell 2 er volumenhetene skalert slik at hvert lite syntesekammer vil inneholde nøyaktig 0,5  
25 ml synteseblanding.

De fire løsningene var laget slik at all Si er i løsning nr.4 og all Al er i løsning nr.1. I løsning nr.1 er det også en mengde NaOH som er tilstrekkelig for å holde Al i løsning, og dessuten vann som løsningsmiddel. For å komplettere NaOH ble så løsning nr. 3 brukt (korrigert for Na-innhold i løsning nr. 1 og 4), og  
30 endelig ble vann brukt til å komplettere vannmengden. Alle blandinger ble normalisert til 500 Tl. De fire løsningenes sammensetning var;

1. 100g NaAlO<sub>2</sub> + 8.5g NaOH + 391.5g vann
2. 21.8g NaOH + 100g vann
3. vann
4. Ludox LS-30 som er en 30% silikasol i vann.

5

Løsningene ble blandet i rekkefølge og i mengder som angitt i Tabell 1, og for fylling av løsningene i autoklavens kammere ble det brukt automatpipetter. Fire gelsammensetninger ble valgt ut for reproduisering, og av hver av disse ble det laget tre paralleller i multiautoklaven og i tillegg en stor syntese (ca 40g gel) i separat plastflaske som kontroll på eventuell effekt av opp- eller nedskalering. De fire reproduiseringene er valgt slik at de representerer punkter i feltene for de fire zeolittiske fasene FAU, CHA, GME, og LTA som gjengitt i Figur 4.5.c på side 70 i "Zeolite Molecular Sieves, Structure Chemistry and Use, av D. W. Breck, 1974, Wiley and Sons, New York."

15

Multiautoklaven ble satt i varmeskap etter å ha stått over natten ved romtemperatur. Etter 93 timers krystallisasjon ved 100°C ble den åpnet og det ble funnet at alle 64 hullene hadde holdt tett. Et stort filterpapir ble lagt over slik at det dekket de 64 hullene og et fuktighetsabsorberende materiale ble presset mot utsiden av filterpapiret og slik ble gjenværende fuktighet skilt fra de krystalline produkter. Vasking av produktene foregikk så ved at det ble tilsatt litt vann (ca 0,5 ml) i hvert hull for vasking. Når det faste stoff deretter ble overført til filterpapiret ble den perforerte Teflonplaten fjernet og de 64 filterkakene ble overført til hver sitt prøveglass. Prøvene ble så tørket på 100°C i varmeskap.

20

### 25 Eksempel 5

I et annet forsøk ble det fylt en vandig løsning av koboltnitrat i en del av multiautoklavens huller slik at hullene var ca 2/3 fulle av løsning. For tetting ble det brukt septa som beskrevet i eksempel 2, og autoklavens plater ble skrudd så tett sammen som mulig og med lik belastning på alle skruer. Multiautoklaven ble så satt i varmeskap over natten ved 200°C. Ved åpning neste dag ble det konstatert at det var løsning i de autoklavens kamre, som viser at den kan benyttes for synteser ved temperaturer opp til 200°C.

30

TABELL 1

SiO2/Al2O3	Na2O/Al2O3	SiO2/Na2O	sum	SiO2	Na2O	Al2O3	H2O
1	1.53	0.65359477	3.53	0.2833	0.4334	0.2833	19
1	1.9	0.52631579	3.9	0.2564	0.4872	0.2564	19
1	2.4	0.41666667	4.4	0.2273	0.5455	0.2273	19
1	3	0.33333333	5	0.2	0.6	0.2	19
1	4	0.25	6	0.1667	0.6667	0.1667	19
1.5	1.53	0.98039216	4.03	0.3722	0.3797	0.2481	19
1.5	1.9	0.78947368	4.4	0.3409	0.4318	0.2273	19
1.5	2.4	0.625	4.9	0.3061	0.4898	0.2041	19
1.5	3	0.5	5.5	0.2727	0.5455	0.1818	19
1.5	4	0.375	6.5	0.2308	0.6154	0.1538	19
1.5	5.3	0.28301887	7.8	0.1923	0.6795	0.1282	19
1.5	8	0.1875	10.5	0.1429	0.7619	0.0952	19
2.3	1.53	1.50326797	4.83	0.4762	0.3168	0.207	19
2.3	1.9	1.21052632	5.2	0.4423	0.3654	0.1923	19
2.3	2.4	0.95833333	5.7	0.4035	0.4211	0.1754	19
2.3	3	0.76666667	6.3	0.3651	0.4762	0.1587	19
2.3	4	0.575	7.3	0.3151	0.5479	0.137	19
2.3	5.3	0.43396226	8.6	0.2674	0.6163	0.1163	19
2.3	8	0.2875	11.3	0.2035	0.708	0.0885	19
2.8	1.53	1.83006536	5.33	0.5253	0.2871	0.1876	19
2.8	1.9	1.47368421	5.7	0.4912	0.3333	0.1754	19
2.8	2.4	1.16666667	6.2	0.4516	0.3871	0.1613	19
2.8	3	0.93333333	6.8	0.4118	0.4412	0.1471	19
2.8	4	0.7	7.8	0.359	0.5128	0.1282	19
2.8	5.3	0.52830189	9.1	0.3077	0.5824	0.1099	19
2.8	8	0.35	11.8	0.2373	0.678	0.0847	19
4	1.53	2.61437908	6.53	0.6126	0.2343	0.1531	19
4	1.9	2.10526316	6.9	0.5797	0.2754	0.1449	19
4	2.4	1.66666667	7.4	0.5405	0.3243	0.1351	19
4	3	1.33333333	8	0.5	0.375	0.125	19
4	4	1	9	0.4444	0.4444	0.1111	19
4	5.3	0.75471698	10.3	0.3883	0.5146	0.0971	19
4	8	0.5	13	0.3077	0.6154	0.0769	19
4	12	0.33333333	17	0.2353	0.7059	0.0588	19
6	1.53	3.92156863	8.53	0.7034	0.1794	0.1172	19
6	1.9	3.15789474	8.9	0.6742	0.2135	0.1124	19
6	2.4	2.5	9.4	0.6383	0.2553	0.1064	19
6	3	2	10	0.6	0.3	0.1	19
6	4	1.5	11	0.5455	0.3636	0.0909	19
6	5.3	1.13207547	12.3	0.4878	0.4309	0.0813	19
6	8	0.75	15	0.4	0.5333	0.0667	19
6	12	0.5	19	0.3158	0.6316	0.0526	19
10	1.53	6.53594771	12.53	0.7981	0.1221	0.0798	19
10	1.9	5.26315789	12.9	0.7752	0.1473	0.0775	19
10	2.4	4.16666667	13.4	0.7463	0.1791	0.0746	19
10	3	3.33333333	14	0.7143	0.2143	0.0714	19
10	4	2.5	15	0.6667	0.2667	0.0667	19
10	5.3	1.88679245	16.3	0.6135	0.3252	0.0613	19
10	8	1.25	19	0.5263	0.4211	0.0526	19
10	12	0.83333333	23	0.4348	0.5217	0.0435	19
20	1.53	13.0718954	22.53	0.8877	0.0679	0.0444	19
20	2.4	8.33333333	23.4	0.8547	0.1026	0.0427	19
20	4	5	25	0.8	0.16	0.04	19
20	5.3	3.77358491	26.3	0.7605	0.2015	0.038	19
20	8	2.5	29	0.6897	0.2759	0.0345	19
20	12	1.66666667	33	0.6061	0.3636	0.0303	19

TABELL 2

volumenheter løsning						mikroliter løsning				
						volum, disse brukt for små batcher				
ludox LS-30	løsning 1	løsning 2	vann	sum	faktor	ludox LS-30	løsning 1	løsning 2	vann	sum
46.824152	221.85	8.80318	80.203	357.68	1.3979	65.455728	310.122	12.306	112.117	500
42.381861	200.8	44.7817	67.85	355.81	1.4052	59.556142	282.17	62.9284	95.3453	500
37.56574	177.98	83.7879	54.458	353.79	1.4133	53.089872	251.534	118.413	76.963	500
33.057851	156.62	120.298	41.923	351.9	1.4208	46.970165	222.539	170.925	59.566	500
27.548209	130.52	164.921	26.602	349.59	1.4302	39.400606	186.676	235.877	38.0473	500
61.522056	194.32	7.55567	95.471	358.87	1.3933	85.715857	270.741	10.527	133.016	500
56.34861	177.98	39.5506	83.238	357.12	1.4001	78.893153	249.191	55.3744	116.541	500
50.598752	159.82	75.1104	69.642	355.17	1.4078	71.231289	224.99	105.738	98.0404	500
45.078888	142.39	109.248	56.59	353.3	1.4152	63.796429	201.507	154.609	80.0876	500
38.143675	120.48	152.138	40.191	350.95	1.4247	54.342909	171.647	216.75	57.2603	500
31.786395	100.4	191.455	25.159	348.8	1.4335	45.565324	143.922	274.447	36.0653	500
23.612751	74.583	242.004	5.832	346.03	1.445	34.119339	107.769	349.685	8.42692	500
78.70917	162.14	6.09689	113.33	360.27	1.3879	109.23686	225.022	8.46159	157.279	500
73.108709	150.6	33.2733	101.7	358.69	1.394	101.91177	209.933	46.3822	141.773	500
66.695665	137.39	64.3929	88.396	356.87	1.4011	93.444102	192.49	90.2178	123.848	500
60.343697	124.3	95.216	75.216	355.08	1.4081	84.971901	175.038	134.077	105.913	500
52.077437	107.28	135.328	58.062	352.75	1.4175	73.817362	152.06	191.822	82.3009	500
44.205266	91.061	173.528	41.727	350.52	1.4264	63.056449	129.893	247.529	59.5215	500
33.642946	69.303	224.782	19.809	347.54	1.4387	48.401875	99.7054	323.393	28.4998	500
86.831129	146.93	5.40753	121.76	360.93	1.3853	120.28866	203.541	7.49114	168.68	500
81.194722	137.39	30.2448	110.61	359.44	1.391	112.9455	191.115	42.0719	153.867	500
74.646761	126.31	59.0989	97.66	357.72	1.3978	104.33815	176.551	82.6061	136.505	500
68.060282	115.16	88.1228	84.631	355.98	1.4046	95.595933	161.758	123.775	118.871	500
59.334605	100.4	126.573	67.37	353.68	1.4137	83.882166	141.937	178.938	95.2423	500
50.858233	86.057	163.925	50.603	351.44	1.4227	72.356223	122.434	233.217	71.9928	500
39.221179	66.366	215.205	27.583	348.38	1.4352	56.291593	95.2511	308.869	39.5881	500
101.24916	119.93	4.18377	136.74	362.1	1.3808	139.80849	165.599	5.7771	188.815	500
95.819859	113.5	24.7672	126.73	360.81	1.3858	132.78474	157.28	34.3217	175.614	500
89.345544	105.83	49.3124	114.79	359.27	1.3917	124.34312	147.281	68.6285	159.748	500
82.644628	97.89	74.7166	102.43	357.68	1.3979	115.52956	136.841	104.447	143.182	500
73.461892	87.013	109.53	85.49	355.49	1.4065	103.32344	122.384	154.053	120.24	500
64.190002	76.031	144.681	68.389	353.29	1.4153	90.845794	107.604	204.762	96.788	500
50.858233	60.24	195.224	43.8	350.12	1.4281	72.629258	86.0273	278.794	62.5493	500
38.89159	46.066	240.592	21.729	347.28	1.4398	55.994911	66.3244	346.396	31.2843	500
116.26442	91.808	2.90933	152.34	363.32	1.3762	160.00309	126.346	4.00382	209.647	500
111.43096	87.991	18.9202	143.93	362.27	1.3802	153.79625	121.445	26.1136	198.645	500
105.50378	83.311	38.554	133.61	360.98	1.3851	146.1356	115.396	53.402	185.067	500
99.173554	78.312	59.523	122.59	359.6	1.3904	137.89336	108.887	82.7622	170.457	500
90.157776	71.193	89.3878	106.9	357.64	1.398	126.04487	99.531	124.968	149.456	500
80.628905	63.668	120.952	90.32	355.57	1.4062	113.38004	89.5303	170.083	127.007	500
66.115702	52.208	169.027	65.062	352.41	1.4188	93.804328	74.0723	239.814	92.309	500
52.196607	41.217	215.134	40.838	349.39	1.4311	74.697687	58.9848	307.875	58.4422	500
131.91481	62.5	1.58098	168.6	364.59	1.3714	180.90807	85.7122	2.16815	231.212	500
128.13121	60.707	12.6653	162.33	363.83	1.3743	176.08711	83.428	17.4056	223.079	500
123.35019	58.442	26.6717	154.4	362.87	1.3779	169.96634	80.5281	36.7514	212.754	500
118.06375	55.937	42.1588	145.64	361.8	1.382	163.16061	77.3036	58.2622	201.274	500
110.19284	52.208	65.2172	132.6	360.22	1.388	152.95311	72.4674	90.5248	184.055	500
101.40445	48.044	90.9635	118.04	358.45	1.3949	141.44915	67.017	126.885	164.649	500
86.994345	41.217	133.179	94.157	355.55	1.4063	122.3386	57.9626	187.287	132.411	500
71.864894	34.049	177.502	69.086	352.5	1.4184	101.93556	48.2959	251.775	97.9937	500
146.72815	34.759	0.32367	183.98	365.79	1.3669	200.56108	47.5118	0.44243	251.485	500
141.27287	33.467	14.7386	175.28	364.76	1.3708	193.65072	45.8747	20.2031	240.271	500
132.2314	31.325	38.6297	160.87	363.05	1.3772	182.11111	43.1411	53.2014	221.546	500
125.69525	29.776	55.9007	150.44	361.81	1.3819	173.70108	41.1488	77.2504	207.9	500
113.99259	27.004	86.8236	131.78	359.6	1.3904	158.49883	37.5475	120.722	183.231	500
100.17531	23.731	123.334	109.75	356.99	1.4006	140.30683	33.2379	172.744	153.712	500
IR = reproduert punkt										



## Patentkrav:

1. Autoklav for syntese av kjemiske forbindelser såsom zeolitter, og omfattende et stort antall, typisk fra 10 til 10.000 små, adskilte syntesekammere, 5 hvert på typisk 0.2 - 2 ml, i sin helhet eller delvis laget av et inert materiale eller kledd med et inert materiale, karakterisert ved at syntesekammere er gjennomgående huller i en plate (2) og som holdes tette ved hjelp av metallplater (7a og 7b) med lukkemekanismer for hullene, på over- og undersiden av den perforerte platen.
- 10 2. Autoklav ifølge krav 1, karakterisert ved at lukkemekanismene for syntesekammere består av kuler (4) eller lignende som er anbrakt under og over hvert rom (1), og som kan være løse eller festet til metallplatene (7a og 7b) som holder dem på plass.
- 15 3. Autoklav ifølge krav 1, karakterisert ved at lukkemekanismene for syntesekammere består av septa (5) eller lignende som er anbrakt under og over hvert rom (1), og som kan være løse eller festet til metallplatene (7a og 7b) som holder dem på plass.
- 20 4. Lukkemekanisme ifølge krav 2, karakterisert ved at samtidige syntesekammere kan lukkes i én operasjon.
- 25 5. Autoklav ifølge krav 1, karakterisert ved at syntesekammere kan lukkes bare på undersiden ved at metallplaten (7a) med tilhørende lukkemekanismer (4 eller 5), ved at den perforerte platen (2) skrus fast i metallplaten (7a) med et eget sett skruer (9) i et sett huller (10) som kun går gjennom metallplaten (7a) og den perforerte platen 30 (2).



6. Autoklav ifølge krav 1,  
karakterisert ved at den er bygget opp slik at den passer til å monteres i  
en kommersielt tilgjengelig pipetteringsmaskin hvor automatisk fylling av væske i  
5 de enkelte rommene kan skje.



## SAMMENDRAG

Søknaden vedrører en multi-autoklav og detaljer ved dennes konstruksjon samt fremgangsmåte for automatisert syntese av zeolitter i denne, og videre en anvendelse av multiautoklaven i en automatisert syntese hvor det simultant optimaliseres med hensyn på flere synteseparametere i syntese av zeolitt. Multiautoklaven består typisk av en trykkbeholder/autoklav kledd med et inert materiale med fra 10 til 10.000 små, adskilte rom, hvert på typisk 0.2 - 2 ml karakterisert ved at rommene er laget som gjennomgående huller i en Teflonplate og ved at hullene forsegles ved hjelp av kuler, septa, propper e.l. som anbringes under og over hvert gjennomløpende hull og ved at det legges på metallplater på over og undersiden av Teflonplaten slik at lukkemekanismen presses mot kantene til hullene i Teflonplaten med en tilstrekkelig stor kraft til at rommene kan fylles med vandige løsninger og varmes til 200°C uten at det oppstår lekkasje. Metallplater og lukkemekanismer kan integreres slik at samtlige huller forsegles samtidig når disse anbringes på under- og oversiden av Teflonplaten.

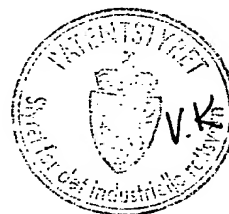


Fig. 1.

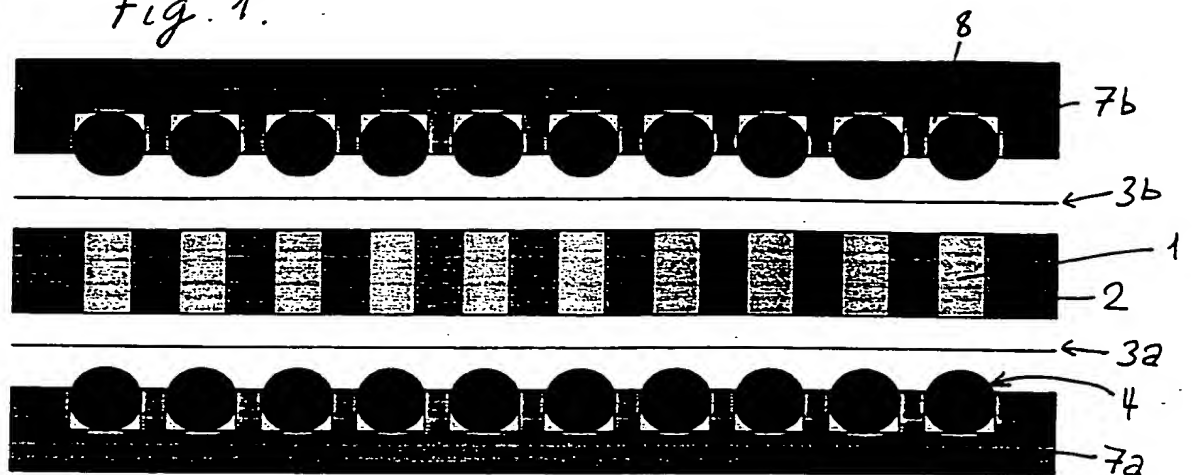


Fig. 2.

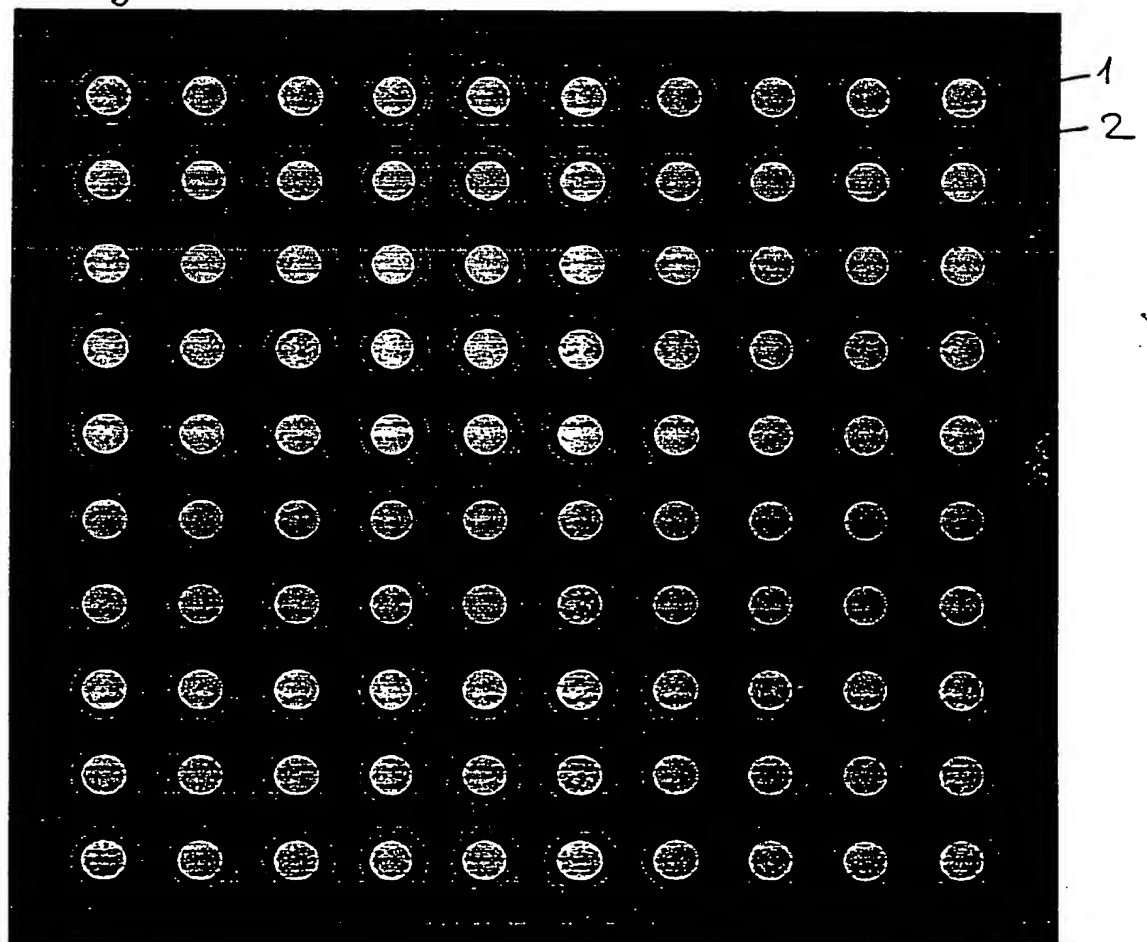


Fig. 3.

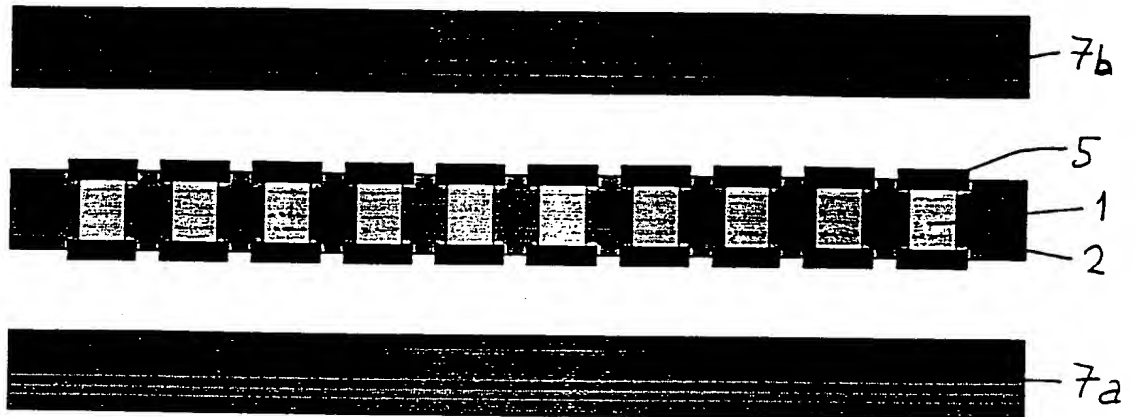
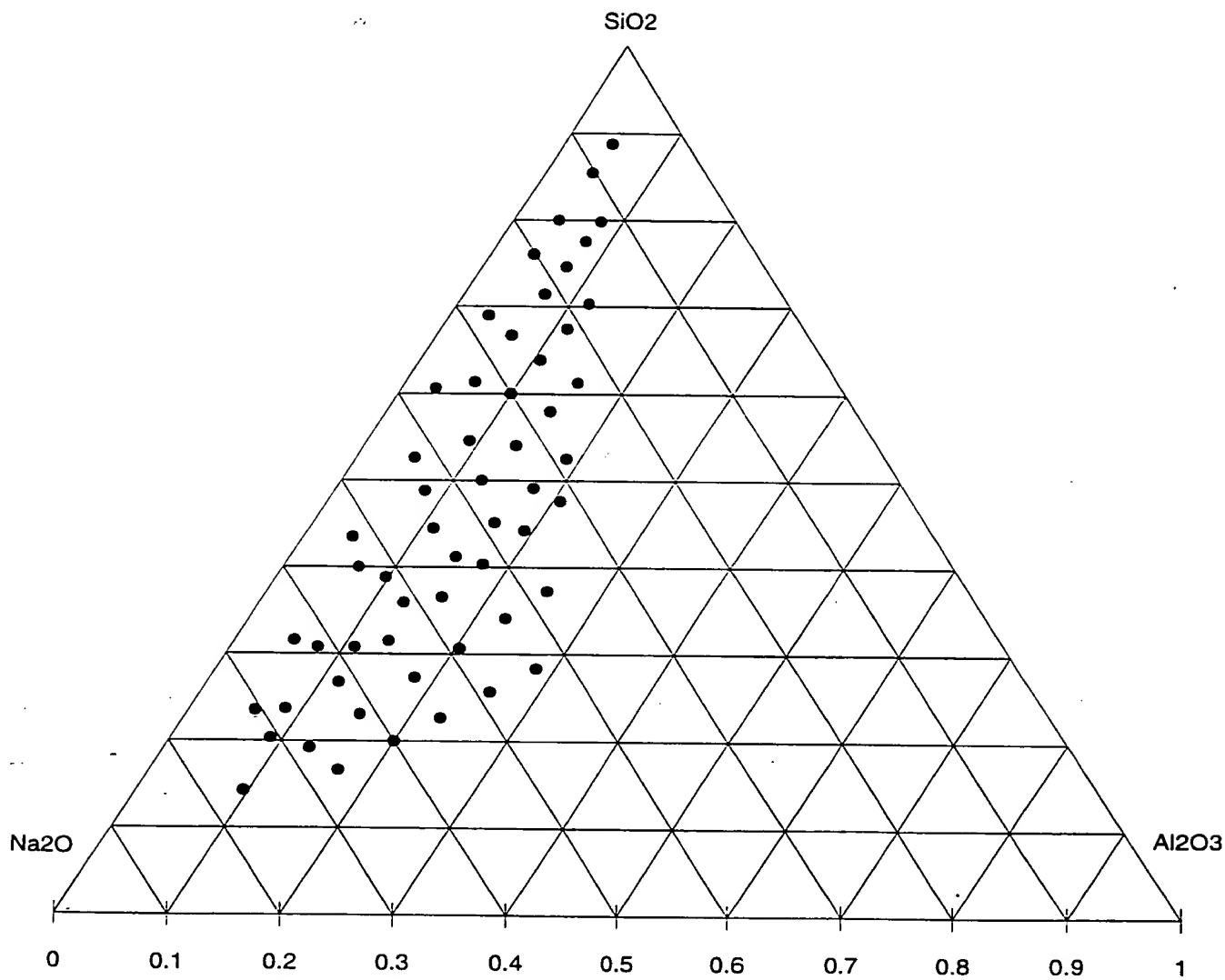


Fig. 4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**